

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



- I NABIO BUNDARA II BUBUH BORNI BUNI BINI DI LUBUK KERI KURUB RUMU INI BURUAN KARI HAR KARI

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 30. November 2000 (30.11.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 00/71868 A1

(51) Internationale Patentklassifikation?: 3/28, 3/08, B01D 53/94, 53/90, 53/32

F01N 3/20,

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP00/02623

(22) Internationales Anmeldedatum:

24. März 2000 (24.03.2000)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

199 22 960.0

19. Mai 1999 (19.05,1999) DE

(71) Anmelder (fur alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): DAIMLERCHRYSLER AG [DE/DE]; Epplestrasse 225. D-70567 Stuttgart (DE).

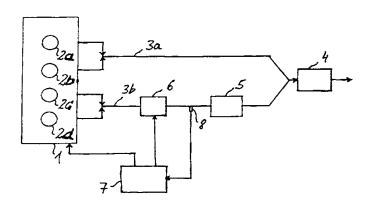
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BÖGNER, Walter [DE/DE]; Neckarhalde 24, D-71686 Remseck (DE). HARTWEG, Martin [DE/DE]: Am Wall 5, D-89155 Erbach (DE). KONRAD, Brigitte [DE/DE]; Nelly-Sachs-Strasse 14, D-89134 Blaustein (DE). KRUTZSCH, Bernd [DE/DE]; Eichendorffstrasse 8, D-73770 Denkendorf (DE). WEIBEL, Michel [FR/DE];

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: EXHAUST GAS CLEANING SYSTEM HAVING INTERNAL AMMONIA PRODUCTION FOR REDUCING NITROGEN OXIDES

(54) Bezeichnung: ABGASREINIGUNGSANLAGE MIT INTERNER AMMONIAKERZEUGUNG ZUR STICKOXIDREDUKTION



(57) Abstract: The invention relates to an exhaust gas cleaning system for at least removing nitrogen oxides contained in the exhaust gas of a combustion source. The inventive exhaust gas cleaning system comprises an ammonia producing catalytic converter (5) for producing ammonia by using constituents of at least a portion of the exhaust gas emitted by the combustion source (1) during operating phases in which ammonia is produced. The exhaust gas cleaning system also comprises a nitrogen oxide reduction catalytic converter (4) which is arranged downstream from the ammonia producing catalytic converter and which is provided for reducing nitrogen oxides contained in the emitted exhaust gas of the combustion source by using the produced ammonia as a reducing agent. According to the invention, a plasma generator (6) is connected upstream from said ammonia producing catalytic converter (5) and serves to produce, using plasma technology, reactive particles which consist of the constituents of the exhaust gas fed to the ammonia producing catalytic converter and which promote the ammonia producing reaction during operating phases in which ammonia is produced. This ensures an adequate production of ammonia also in the case of relatively low exhaust gas temperatures. The invention also relates to the use of said exhaust gas cleaning system, for example, for cleaning the waste gas of motor vehicle internal combustion engines which are mainly operated with a lean mixture.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf eine Abgasreinigungsanlage zur Reinigung des Abgases einer Verbrennungsquelle wenigstens von darin enthaltenen Stickoxiden mit einem Ammoniakerzeugungskatalysator (5) zur Erzeugung von Ammoniak unter Verwendung von Bestandteilen wenigstens

O 00/71868 A1

WO 00/71868 A1



Bernsteinstrasse 30, D-70619 Stuttgart (DE). WEN-NINGER, Günter [DE/DE]; Alte Dorfstrasse 36 A, D-70599 Stuttgart (DE).

- (74) Anwälte: DAHMEN, Toni usw.; DaimlerChrysler AG, Intellectual Property Management, FTP C 106, D-70546 Stuttgart (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

eines Teils de on der Verbrennungsquelle (1) emittierten Abgases während Ammoniakerzeugungs-Betriebsphasen und mit einem nachgeschalteten Stickoxidreduktionskatalysator (4) zur Reduktion von im emittierten Abgas der Verbrennungsquelle enthaltenen Stickoxiden unter Verwendung des erzeugten Ammoniaks als Reduktionsmittel. Erfindungsgemäss ist dem Ammoniakerzeugungskatalysator (5) ein Plasmagenerator (6) zur plasmatechnischen Erzeugung von die Ammoniakerzeugungsreaktion fördernden, reaktiven Teilchen aus Bestandteilen des dem Ammoniakerzeugungskatalysator zugeführten Abgases während der Ammoniakerzeugungs-Betriebsphasen vorgeschaltet. Dies gewährleistet eine ausreichende Ammoniakerzeugung auch bei relativ niedrigen Abgastemperaturen. Verwendung z.B. zur Reinigung des Abgases von überwiegend mager betriebenen Kraftfahrzeug-Verbrennungsmotoren.

Abgasreinigungsanlage mit interner Ammoniakerzeugung zur Stickoxidreduktion

Die Erfindung bezieht sich auf eine Abgasreinigungsanlage zur Reinigung des Abgases einer Verbrennungsquelle wenigstens von darin enthaltenen Stickoxiden nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Abgasreinigungsanlagen dieser Art werden insbesondere zur Abgasreinigung bei Kraftfahrzeug-Verbrennungsmotoren verwendet und sind z.B. in den Offenlegungsschriften EP 0 802 315 A2 und WO 97/17532 A1 beschrieben. Sie beinhalten einen Stickoxidreduktionskatalysator zur selektiven katalytischen Reduktion von im emittierten Abgas der Verbrennungsquelle enthaltenen Stickoxiden unter Verwendung von Ammoniak als Reduktionsmittel, abgekürzt als SCR-Verfahren bezeichnet. Um den Ammoniak oder ein Vorläuferprodukt nicht als Vorrat in einem Tank bereithalten zu müssen, ist dem Stickoxidreduktionskatalysator ein Ammoniakerzeugungskatalysator vorgeschaltet, der den benötigten Ammoniak unter Verwendung von Bestandteilen wenigstens eines Teils des von der Verbrennungsquelle emittierten Abgases während entsprechender Ammoniakerzeugungs-Betriebsphasen intern erzeugt, speziell durch eine Synthesereaktion von Wasserstoff und Stickstoffmonoxid. In diesen Ammoniakerzeugungs-Betriebsphasen wird für das dem Ammoniakerzeugungskatalysator zugeführte Abgas ein fettes Luftverhältnis eingestellt, um ausreichend Wasserstoff zur Verfügung zu haben. Unter fettem und magerem Luftverhältnis, auch Lambdawert genannt, wird hierbei wie

üblich eine von der stöchiometrischen Zusammensetzung in Richtung kraftstoffreich bzw. sauerstoffreich abweichende Zusammensetzung des Abgases bzw. des zugehörigen, in der Verbrennungsquelle verbrannten Brennstoffgemischs verstanden. Dabei wird unter anderem schon aus Kraftstoffverbrauchsgründen angestrebt, die Verbrennungsquelle möglichst viel im Magerbetrieb und möglichst wenig im Fettbetrieb zu betreiben, z.B. dadurch, daß längere Magerbetriebsphasen mit kurzzeitigen Fettbetriebsphasen abwechseln oder im Fall einer mehrzylindrigen Brennkraftmaschine nur ein Teil der Zylinder bevorzugt ebenfalls nur zeitweise fett, die übrigen Zylinder dagegen kontinuierlich mager betrieben werden.

Als Ammoniakerzeugungskatalysator wird üblicherweise ein Dreiwegekatalysator eingesetzt, der als Katalysatormaterial z.B. Pt und/oder Rh auf einem γ -Al $_2$ O $_3$ -Träger beinhaltet, das geeignet ist, die Synthesereaktion von Wasserstoff und Stickstoffmonoxid zu Ammoniak zu katalysieren. Es zeigt sich jedoch, daß ohne weitere Maßnahmen die Selektivität für eine effektive Ammoniakbildung durch diese Synthesereaktion erst bei ausreichend hoher Temperatur in der Größenordnung ab etwa 250°C bis 300°C gegeben ist. Dies liegt vor allem daran, daß die Selektivität dieser katalytischen Ammoniaksynthesereaktion erst ab dieser Temperatur auf einen für die Praxis brauchbaren Wert ansteigt.

Der Erfindung liegt als technisches Problem die Bereitstellung einer Abgasreinigungsanlage der eingangs genannten Art zugrunde, bei der im Ammoniakerzeugungskatalysator Ammoniak auch schon bei relativ niedrigen Temperaturen unterhalb von etwa 250°C bis 300°C in nennenswerten Mengen synthetisiert werden kann und als Reduktionsmittel zur Stickoxidreduktion zur Verfügung steht.

Die Erfindung löst dieses Problem durch die Bereitstellung einer Abgasreinigungsanlage mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Diese Anlage beinhaltet charakteristischerweise einen

dem Ammoniakerzeugungskatalysator vorgeschalteten Plasmagenerator. Von diesem wird wenigstens zeitweise während der Ammoniakerzeugungs-Betriebsphasen ein Plasma generiert, durch welches das anschließend dem Ammoniakerzeugungskatalysator zugeführte Abgas hindurchgeleitet wird. Die Plasmaerzeugungsparameter werden dabei so eingestellt, daß aus Bestandteilen des hindurchgeleiteten Abgases reaktive Teilchen, wie H-, OH- und/oder O_H-Radikale, gebildet werden, welche die Ammoniakerzeugungsreaktion im Ammoniakerzeugungskatalysator fördern. Damit kann speziell im niedrigen Temperaturbereich, in welchem die Ammoniaksynthesereaktion aus den Abgasbestandteilen ohne weitere Hilfsmittel nicht effektiv abläuft, bereits Ammoniak in merklicher Menge intern erzeugt werden, der dann zur Stickoxidreduktion zur Verfügung steht. Eine externe Zudosierung von Ammoniak oder eines Vorläuferprodukts in diesen Zeiträumen mit relativ niedriger Ammoniakerzeugungskatalysatortemperatur kann daher im allgemeinen entfallen, ohne daß auf eine effektive, ammoniakbasierte Stickoxidreduktion verzichtet werden muß.

Bei einer nach Anspruch 2 weitergebildeten Abgasreinigungsanlage sind Mittel zur Erfassung der Ammoniakerzeugungskatalysatortemperatur und eine Plasmasteuereinheit dergestalt vorgesehen, daß während der Ammoniakerzeugungs-Betriebsphasen das Plasma zur Erzeugung reaktiver Teilchen genau in den Zeiträumen bereitgestellt wird, in denen die Temperatur des Ammoniakerzeugungskatalysators unterhalb eines vorgebbaren Temperaturschwellwertes liegt. Dieser ist zweckmäßigerweise so gewählt, daß bei Temperaturen über dem Schwellwert eine effektive Ammoniaksynthese im Ammoniakerzeugungskatalysator auch ohne die plasmatechnisch erzeugten reaktiven Teilchen bewirkt wird. In einer weiteren, bevorzugten Ausgestaltung dieser Maßnahme ist die betreffende Plasmasteuereinheit auf einen Temperaturschwellwert zwischen 200°C und 300°C ausgelegt, vorzugsweise auf einen solchen von etwa 250°C. Es zeigt sich, daß unterhalb dieses

Temperaturbereichs eine effektive plasmagestützte Ammoniaksynthese und oberhalb dieses Temperaturbereichs eine effektive Ammoniaksynthese schon ohne zusätzliche Plasmaaktivierung bewirkt werden kann.

Eine vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und wird nachfolgend beschrieben.

Die einzige Figur zeigt ein schematisches Blockdiagramm einer Brennkraftmaschine mit zugeordneter Abgasreinigungsanlage.

Die gezeigte Abgasreinigungsanlage dient zur Reinigung des Abgases einer Verbrennungsquelle in Form eines Vierzylinder-Verbrennungsmotors 1, wie er insbesondere in Kraftfahrzeugen als überwiegend mager betriebene Brennkraftmaschine einsetzbar ist. Von den vier Zylindern 2a bis 2d sind ein erster und zweiter Zylinder 2a, 2b parallel an einen ersten Abgasleitungszweig 3a und ein dritter und vierter Zylinder 2c, 2d an einen zum ersten parallelen zweiten Abgasleitungszweig 3b angeschlossen. Beide Abgasleitungszweige 3a, 3b münden gemeinsam in einen Stickoxidreduktionskatalysator 4. Im zweiten Abgasleitungszweig 3b ist stromaufwärts des Stickoxidreduktionskatalysators 4 ein Ammoniakerzeugungskatalysator 5 angeordnet. Dieser kann z.B. von einem Dreiwegekatalysator gebildet sein, der ein Ptund/oder Rh-Katalysatormaterial auf einem γ -Al₂O₃-Trägermaterial beinhaltet, das in der Lage ist, bei ausreichend hoher Temperatur die Synthese von Ammoniak aus Wasserstoff und Stickstoffmonoxid gemäß der Reaktionsgleichung

$$5/2 \cdot H_2 + NO \rightarrow NH_3 + H_2O$$

zu katalysieren. Wenn keine anderweitigen Maßnahmen getroffen werden, läßt sich damit Ammoniak bei Temperaturen von mindestens etwa 250°C bis 300°C mit ausreichender Selektivität synthetisieren. Der Ammoniak kann dann im Stickoxi-

dreduktionskatalysator 4 als Stickoxidreduktionsmittel eingesetzt werden.

Um auch bei niedrigeren Temperaturen unterhalb von etwa 250°C bis 300°C schon merkliche Mengen an Ammoniak zur Stickoxidreduktion bereitstellen zu können, ist dem Ammoniakerzeugungskatalysator 5 im zweiten Abgasleitungszweig 3b ein Plasmagenerator 6 vorgeschaltet. Mit dem Plasmagenerator 6 kann an der betreffenden Stelle im zweiten Abgasleitungszweig 3b ein Plasma gezündet werden, durch welches das vom dritten und vierten Zylinder 2c, 2d der Brennkraftmaschine 1 emittierte, über den zweiten Abgasleitungszweig 3b geführte Abgas vor Erreichen des Ammoniakerzeugungskatalysators 5 hindurchgeleitet wird. Die Plasmaparameter werden so gewählt, daß aus im durchströmenden Abgas enthaltenen Bestandteilen reaktive Teilchen, insbesondere Radikale, gebildet werden, welche die Ammoniaksynthesereaktion im nachfolgenden Ammoniakerzeugungskatalysator 5 begünstigen, wie H-, OH- und O_2H- Radikale. Der Plasmagenerator 6 wird von einer Plasmasteuereinheit angesteuert, die im gezeigten Beispiel von einem Motorsteuergerät 7 gebildet ist, das zusätzlich die Brennkraftmaschine 1 und die übrigen Komponenten der Abgasreinigungsanlage nach herkömmlichen Steuerungsprinzipien steuert.

Dabei kann der Plasmagenerator 6 von der Plasmasteuereinheit 7 in Abhängigkeit von der Temperatur des Ammoniakerzeugungskatalysators 5 gesteuert werden. Zur Erfassung der Ammoniakerzeugungskatalysatortemperatur ist im zweiten Abgasleitungszweig 3b zwischen Plasmagenerator 6 und Ammoniakerzeugungskatalysator 5 ein Temperatursensor 8 vorgesehen, der die Temperatur des dortigen Abgasstroms mißt, die ein eindeutiges Maß für die Temperatur des von diesem Abgasstrom aufgeheizten Ammoniakerzeugungskatalysators 5 ist. Es versteht sich, daß alternativ die Ammoniakerzeugungskatalysatortemperatur auch auf andere Weise erfaßt werden kann, z.B. durch einen Temperatursensor direkt im Ammonia-

kerzeugungskatalysator 5 oder durch eine indirekte Abgastemperaturbestimmung aus den Betriebsparametern der Brennkraftmaschine 1.

Mit dem gezeigten Aufbau läßt sich folgende vorteilhafte Betriebsweise für die Brennkraftmaschine 1 und die zugehörige Abgasreinigungsanlage realisieren. Die Brennkraftmaschine 1 wird schon aus Kraftstoffverbrauchsgründen möglichst viel im Magerbetrieb gefahren. Dazu können die beiden ersten Zylinder 2a, 2b kontinuierlich mit magerem Luft/Kraftstoff-Gemisch, d.h. mit Luft/Kraftstoff-Verhältnissen λ größer als der stöchiometrische Wert eins, betrieben werden. Dementsprechend liegt das Luftverhältnis $^\lambda$ des von diesen beiden Zylindern 2a, 2b in den ersten Abgasleitungszweig 3a emittierten Abgases über dem stöchiometrischen Wert eins. Eine solche Abgaszusammensetzung weist neben überschüssigem Sauerstoff in der Regel auch eine erhöhte Menge an Stickoxiden auf. Um diese im Stickoxidreduktionskatalysator 4 wirksam durch selektive katalytische Reduktion mit Ammoniak als Reduktionsmittel umsetzen zu können, wird über den zweiten Abgasleitungszweig 3b der benötigte Ammoniak im laufenden Betrieb erzeugt.

Dazu werden der dritte und vierte Zylinder 2c, 2d wenigstens zeitweise in entsprechenden Ammoniakerzeugungs-Betriebsphasen mit einem fetten Luft/Kraftstoff-Gemisch betrieben. Dementsprechend liegt das Luftverhältnis $^{\lambda}$ des von diesen Zylindern 2c, 2d in den zweiten Abgasleitungszweig 3b emittierten Abgases unter dem stöchiometrischen Wert eins. Eine solche Abgaszusammensetzung enthält neben unverbrannten Kohlenwasserstoffen zusätzlich auch Wasserstoff und eine gewisse Menge Stickoxide. Je nach der anhand einer Abgastemperaturmessung durch den Temperatursensor 8 oder auf andere Weise ermittelten Temperatur im Ammoniakerzeugungskatalysator 5 wird der Plasmagenerator 6 ein- und ausgeschaltet.

Speziell bleibt der Plasmagenerator 6 abgeschaltet, solange die Ammoniakerzeugungskatalysatortemperatur über einem vorgegebenen Temperaturschwellwert liegt, der vorzugsweise auf ca. 250°C, allgemein auf einen geeigneten Wert z.B. im Bereich zwischen 200°C und 300°C festgesetzt wird. Der jeweils fallabhängig am besten geeignete Temperatursollwert kann an der Plasmasteuereinheit eingestellt werden. In diesem höheren Temperaturbereich durchquert der angefettete Abgasstrom im zweiten Abgasleitungszweig 3b unbeeinflußt den Plasmagenerator 6 und gelangt in den Ammoniakerzeugungskatalysator 5, in welchem aus den Abgasbestandteilen Wasserstoff und Stickstoffmonoxid gemäß der obigen Synthesereaktion Ammoniak erzeugt wird. Bei diesen Temperaturen von mehr als etwa 250°C bis 300°C läuft die Synthesereaktion mit hoher Selektivität unter der katalytischen Wirkung des dortigen Katalysatormaterials und damit sehr effektiv ab. Der erzeugte Ammoniak gelangt mit dem Abgasstrom des zweiten Abgasleitungszweiges 3b zum Stickoxidreduktionskatalysator 4, wo er als Reduktionsmittel zur selektiven katalytischen Reduktion der Stickoxide wirkt, die in den beiden, dem Stickoxidreduktionskatalysator 4 zugeführten Abgasteilströmen der parallelen Abgasleitungszweige 3a, 3b enthalten sind. Bei dieser Reduktionsreaktion werden die Stickoxide zu Stickstoff unter Bildung von Wasser reduziert.

Wenn während der Ammoniakerzeugungs-Betriebsphase die Ammoniakerzeugungskatalysatortemperatur unterhalb des vorgegebenen Schwellwertes liegt, wird der Plasmagenerator 6 durch die Plasmasteuereinheit 7 aktiv betrieben. Das vom dritten und vierten Zylinder 2c, 2d in den zweiten Abgasleitungszweig 3b emittierte Abgas durchquert dann im Plasmagenerator 6 das gezündete Plasma, wodurch die erwähnten reaktiven Teilchen, vor allem H-, OH- und/oder O2H-Radikale, gebildet werden, die mit dem Abgasstrom zum Ammoniakerzeugungskatalysator 5 gelangen und dort bewirken, daß die Ammoniaksynthesereaktion trotz der bei diesen niedrigen Temperaturen

noch niedrigen Selektivität bezüglich Ammoniakbildung schon in einem Maß abläuft, das zur Bereitstellung einer für die nachfolgende Stickoxidreduktion im Stickoxidreduktionskatalysator 4 genügenden Ammoniakmenge ausreicht. Sobald dann durch den weiteren Betrieb der Brennkraftmaschine 1 die Abgastemperatur über den Temperaturschwellwert ansteigt, schaltet die Plasmasteuereinheit 7 den Plasmagenerator 6 ab.

Je nach Anwendungsfall wechseln beim Betrieb des dritten und vierten Zylinders 2c, 2d und der zugehörigen Abgasreinigungskomponenten im zweiten Abgasleitungszweig 3b die beschriebenen Ammoniakerzeugungs-Betriebsphasen, in denen eine fette Abgaszusammensetzung für das den Ammoniakerzeugungskatalysator 5 durchströmende Abgas eingestellt wird, mit Magerbetriebsphasen ab, in denen diese beiden Zylinder 2c, 2d mit magerem Luft/Kraftstoff-Gemisch betrieben werden, oder es erfolgt kontinuierlich der beschriebene Ammoniakerzeugungsbetrieb. Wenn der dritte und der vierte Zylinder 2c, 2d wenigstens zeitweise auch im Magerbetrieb gefahren werden, hält die Plasmasteuereinheit 7 den Plasmagenerator 6 in diesen Magerbetriebsphasen abgeschaltet. Der nachgeschaltete Dreiwegekatalysator 5 dient während der Magerbetriebsphasen nicht primär der Ammoniaksynthese, sondern erfüllt vorrangig seine für einen Dreiwegekatalysator übliche Abgasreinigungsfunktion zur Reinigung eines mageren Abgasstroms. Ein solcher zeitweiser Magerbetrieb des in Fettbetriebsphasen Ammoniak erzeugenden Systemteils ist insbesondere dann möglich, wenn eine Ammoniakspeicherkomponente vorhanden ist, z.B. dadurch, daß der Ammoniakerzeugungskatalysator 5 oder der Stickoxidreduktionskatalysator 4 eine gewissen Ammoniakspeicherfähigkeit besitzen oder ein zusätzlicher Ammoniakspeicher, z.B. in Form eines Ammoniakadsorptionskatalystors, zwischen dem Ammoniakerzeugungskatalysator 5 und dem Stickoxidreduktionskatalysator 4 angeordnet ist. In diesem Fall wird das System so ausgelegt, daß der ammoniakerzeugende Systemteil in den Ammoniakerzeugungs-Betriebsphasen mehr Ammoniak erzeugt als zur gleichen Zeit für die Stickoxidreduktion benötigt wird, so daß der überschüssige Ammoniak zwischengespeichert werden kann und in einer anschließenden Magerbetriebsphase des ammoniakerzeugenden Systemteils zur kontinuierlichen Stickoxidreduktion zur Verfügung steht.

Als eine weitere Variante kann in herkömmlicher Weise ein Systembetrieb mit wechselnden Stickoxidadsorptions- und Stickoxiddesorptionsphasen vorgesehen sein, wozu die Abgasreinigungsanlage dann wenigstens einen entsprechenden Stickoxidadsorber an geeigneter Stelle im Abgasstrang aufweist, z.B. vor oder hinter dem Ammoniakerzeugungskatalysator 5 oder in einem zu dessen Abgasleitungszweig parallelen Abgasleitungszweig.

Es versteht sich, daß sich die erfindungsgemäße Kombination von Ammoniakerzeugungskatalysator und vorgeschaltetem, abgastemperaturabhängig steuerbarem Plasmagenerator außer für das gezeigte Beispiel auch für Systeme mit einer anderen instationären oder stationären Verbrennungsquelle mit zugehörigem, aus einem oder mehreren parallelen Teilsträngen bestehendem Abgasstrang anwenden läßt. Des weiteren versteht sich, daß die Abgasreinigungsanlage in nicht gezeigter Weise je nach Bedarf weitere herkömmliche Abgasreinigungskomponenten beinhalten kann.

In allen Fällen ermöglicht es die Erfindung, wie anhand der oben erwähnten Beispiele deutlich wird, im Abgas einer Brennkraftmaschine oder einer beliebigen anderen instationären oder stationären Verbrennungsquelle enthaltene WO 00/71868 PCT/EP00/02623

-10-

Stickoxide durch selektive katalytische Reduktion mit intern erzeugtem Ammoniak als Reduktionsmittel in einem breiten Abgastemperaturbereich zwischen etwa 200°C und etwa 500°C oder allgemeiner zwischen etwa 150°C und etwa 700°C umzusetzen, wobei es in der Regel nicht notwendig ist, Ammoniak oder ein Vorläuferprodukt, wie z.B. Harnstoff, in einem Vorratstank bereitzuhalten.

<u>Patentansprüche</u>

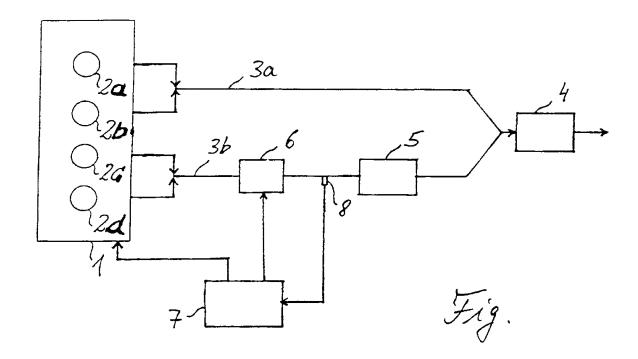
- 1. Abgasreinigungsanlage zur Reinigung des von einer Verbrennungsquelle, insbesondere eines Kraftfahrzeug-Verbrennungsmotors, emittierten Abgases wenigstens von darin enthaltenen Stickoxiden mit
- einem Ammoniakerzeugungskatalysator 5) zur Erzeugung von Ammoniak unter Verwendung von Bestandteilen wenigstens eines Teils des von der Verbrennungsquelle (1) emittierten Abgases während Ammoniakerzeugungs-Betriebsphasen und
- einem dem Ammoniakerzeugungskatalysator nachgeschalteten Stickoxidreduktionskatalysator (4) zur Reduktion von im emittierten Abgas der Verbrennungsquelle enthaltenen Stickoxiden unter Verwendung des erzeugten Ammoniaks als Reduktionsmittel.

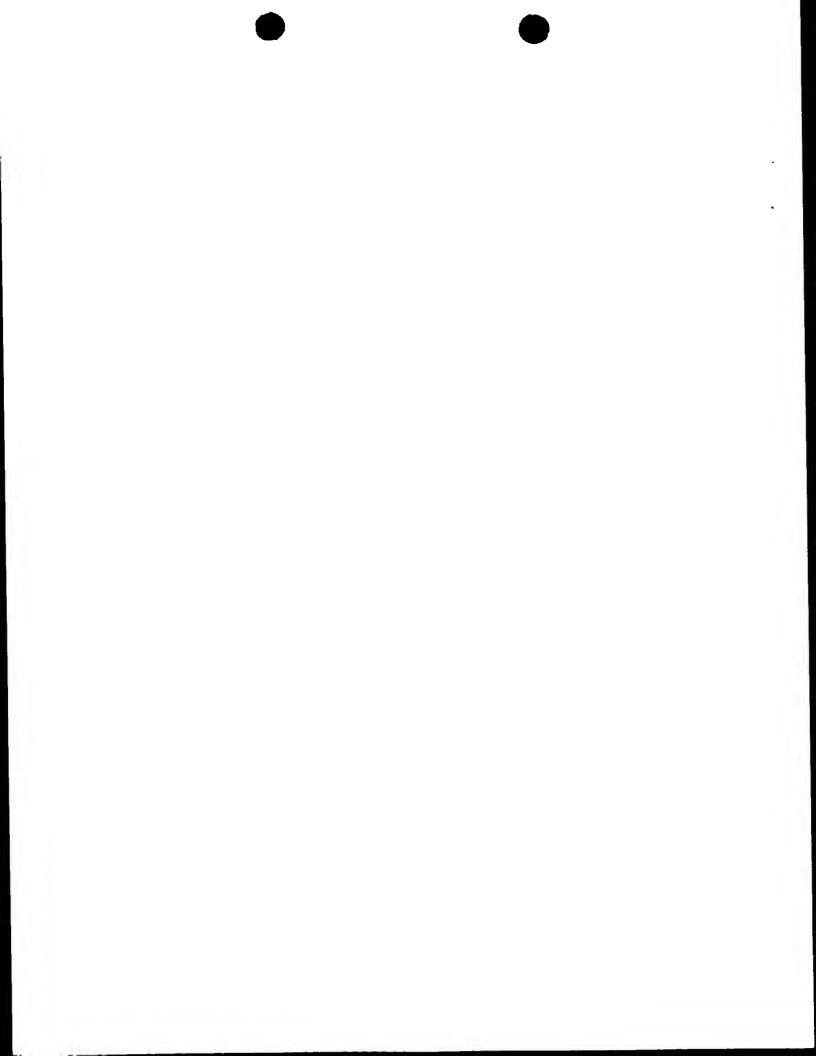
gekennzeichnet durch

- einen dem Ammoniakerzeugungskatalysator (5) vorgeschalteten Plasmagenerator (6) zur plasmatechnischen Erzeugung von die Ammoniakerzeugungsreaktion im Ammoniakerzeugungskatalysator fördernden, reaktiven Teilchen aus Bestandteilen des dem Ammoniakerzeugungskatalysator zugeführten Abgases während der Ammoniakerzeugungs-Betriebsphasen.
- 2. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 1, weiter gekennzeichnet durch
- Mittel (8) zur Ermittlung der Temperatur des Ammoniakerzeugungskatalysators (5) und
- eine Plasmasteuereinheit (7), welche den Plasmagenerator (6) aktiviert hält, wenn die ermittelte Ammoniaker-

zeugungskatalysatortemperatur unterhalb eines vorgebbaren Temperaturschwellwertes liegt, und sie deaktiviert hält, wenn die ermittelte Ammoniakerzeugungskatalysatortemperatur oberhalb des vorgebbaren Temperaturschwellwertes liegt.

3. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 2, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die Plasmasteuereinheit (7) auf einen Temperaturschwellwert zwischen 200°C und 300°C, vorzugsweise etwa 250°C, ausgelegt ist.





A CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 F01N3/20 F01N F01N3/28 F01N3/08 B01D53/94 B01D53/90 B01D53/32 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 FOIN BOID Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Bectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category * Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. Α EP 0 802 315 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 1 22 October 1997 (1997-10-22) cited in the application column 6, line 57 -column 8, line 32 figure 1 DE 195 10 804 A (DORNIER GMBH) Α 1 26 September 1996 (1996-09-26) column 3, line 33 -column 4, line 46 figure 1 A US 3 767 764 A (DOLBEAR G) 1 23 October 1973 (1973-10-23) column 3, line 31 - line 41 figure Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents : T° later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance cited to understand the principle or theory underlying the "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or ments, such combination being obvious to a person eldlied in the art. document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *&* document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 6 July 2000 19/07/2000 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijewijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Ingegneri, M Fax: (+31-70) 340-3016

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

1	i. tional Application No
	PCT/EP 00/02623

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0802315	Α	22-10-1997	JP 10002219 A KR 202811 B US 5974793 A	06-01-1998 15-06-1999 02-11-1999
DE 19510804	Α	26-09-1996	NONE	
US 3767764	Α	23-10-1973	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 F01N3/20 F01N3/28 B01D53/94 F01N3/28 F01N3/08 B01D53/90 B01D53/32 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK **B. RECHERCHIERTE GEBIETE** Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 FOIN BOID Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete tallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendste Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anapruch Nr. EP 0 802 315 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) Α 1 22. Oktober 1997 (1997-10-22) in der Anmeldung erwähnt Spalte 6, Zeile 57 -Spalte 8, Zeile 32 Abbildung 1 DE 195 10 804 A (DORNIER GMBH) A 1 26. September 1996 (1996-09-26) Spalte 3, Zeile 33 -Spalte 4, Zeile 46 Abbildung 1 A US 3 767 764 A (DOLBEAR G) 1 23. Oktober 1973 (1973-10-23) Spalte 3, Zeile 31 - Zeile 41 Abbildung Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu Siehe Anhang Patentfamilie * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätedatum veröffentlicht worden ist und mit der "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als beenders bedeutsam anzusehen ist Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen. Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer T\u00e4tigkeit beruhend betrachtet werden *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden **Y** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderlecher Tätigkeit beruhend betrachtet soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehrene anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offi enbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht /eröffentlichung, die vor dem internationalen. Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derseiben Patentfamilie ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 6. Juli 2000 19/07/2000 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentisan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Ingegneri, M Fax: (+31-70) 340-3016

INTERNATIONALER

CHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

donales Aktenzeichen
PCT/EP 00/02623

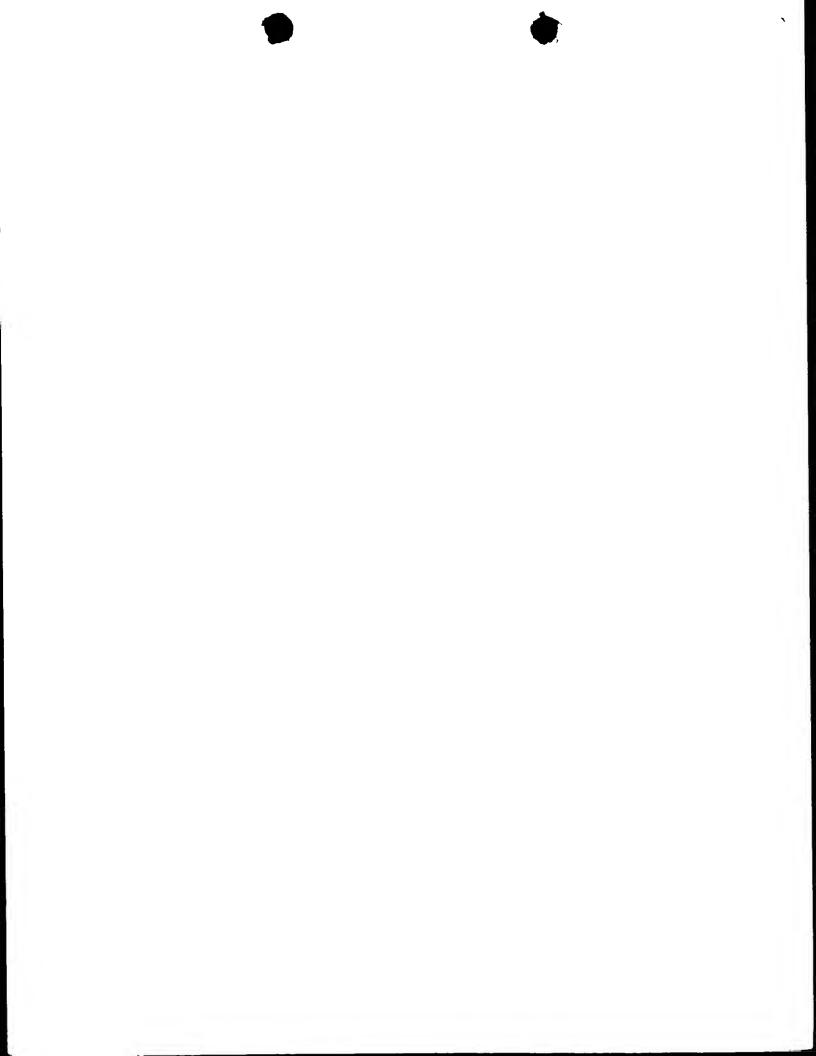
im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0802315	A	22-10-1997	JP 10002219 A KR 202811 B US 5974793 A	06-01-1998 15-06-1999 02-11-1999
DE 19510804	Α	26-09-1996	KEINE	
US 3767764	A	23-10-1973	KEINE	

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts	WEITERES	siehe Mitteilung über	die Übermittlung des internationalen
29605/W0/1	VORGEHEN	Recherchenberichts (zutreffend, nachstehe	(E0fmblatt PCT/ISA/220) sowie sower
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmel (Tag:Monat:Jahr)		(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)
PCT/EP 00/02623	24/03/2	2000	19/05/1999
Anmelder			1710311777
1			
DAIMLERCHRYSLER AG			
Dieser internationale Recherchenbericht wurde Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Inte	⇒ von der Internationale croationalen Rüre überr	n Recherchenbehörde (erstellt und wird dem Anmelder gemäß
Administration Line Ropic Wild dom into	тпатюпајен виго воені	nittelt,	-
Dieser internationale Recherchenbericht umfaß	3t insgesamt 3	Blatter	
Darüber hinaus liegt ihm jewe	eils eine Kopie der in die	esem Bericht genannter	n Unterlagen zum Stand der Technik bei.
Grundlage des Berichts			-
a. Hinsichtlich der Sprache ist die intern	Sationale Recherche au	t des Ossessions der jote	
A. Hinsichtlich der Sprache ist die intern durchgeführt worden, in der sie einger	reicht wurde, sofern unt	: der Grundlage der inte ter diesem Punkt nichts	ernationalen Anmeldung in der Sprache anderes angegeben ist.
i	ist auf der Grundlage ei		ngereichten Übersetzung der internationalen
b. Hinsichtlich der in der internationalen .	Anmeldung offenharten	Nucleotid- und/oder	Aminosäuresequenz ist die internationale
Recherche auf der Grundlage des Sec in der internationalen Anmeldu	querizprototona durchige	erunit worden, das	·
zusammen mit der internationa			ndereicht worden ist
bei der Behörde nachträglich ii	in schriftlicher Form ein-	gereicht worden ist.	gereione worden ist.
bei der Behörde nachträglich in	in computerlesbarer For	rm eingereicht worden is	
	Anneidezenpunkt fillial	usgeni, wurde vorgeleg	
			n schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen,
2. Bestimmte Ansprüche haben	n sich als nicht recher	chierbar erwiesen (sie	ehe Fold II
3. Mangelnde Einheitlichkeit de			rite i dia i).
Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindu	Ina		
X wird der vom Anmelder eingere	-	int.	
wurde der Wortlaut von der Bei		_	
5. Hinsichtlich der Zusammenfassung			
wird der vom Anmelder eingerei wurde der Wortlaut nach Regel	ichte Wortlaut genehmi	gt.	
Anmelder kann der Behörde inn Recherchenberichts eine Stellur		angegebenen Fassung ach dem Datum der Abs	g von der Behörde festgesetzt. Der sendung dieses internationalen
6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist m		ng zu veröffentlichen: A	Abb. Nr. 1
wie vom Anmelder vorgeschlage		,	keine der Abb.
weil der Anmelder selbst keine A			
weil diese Abbildung die Erfindu			



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02623

Feld III

WORTLAUT DER ZUSAMMENFASSUNG (Fortsetzung von Punkt 5 auf Blatt 1)

- streichen von allen Ziffern an der linke Seite

- Streichen von allen Zillern an der linke Seite

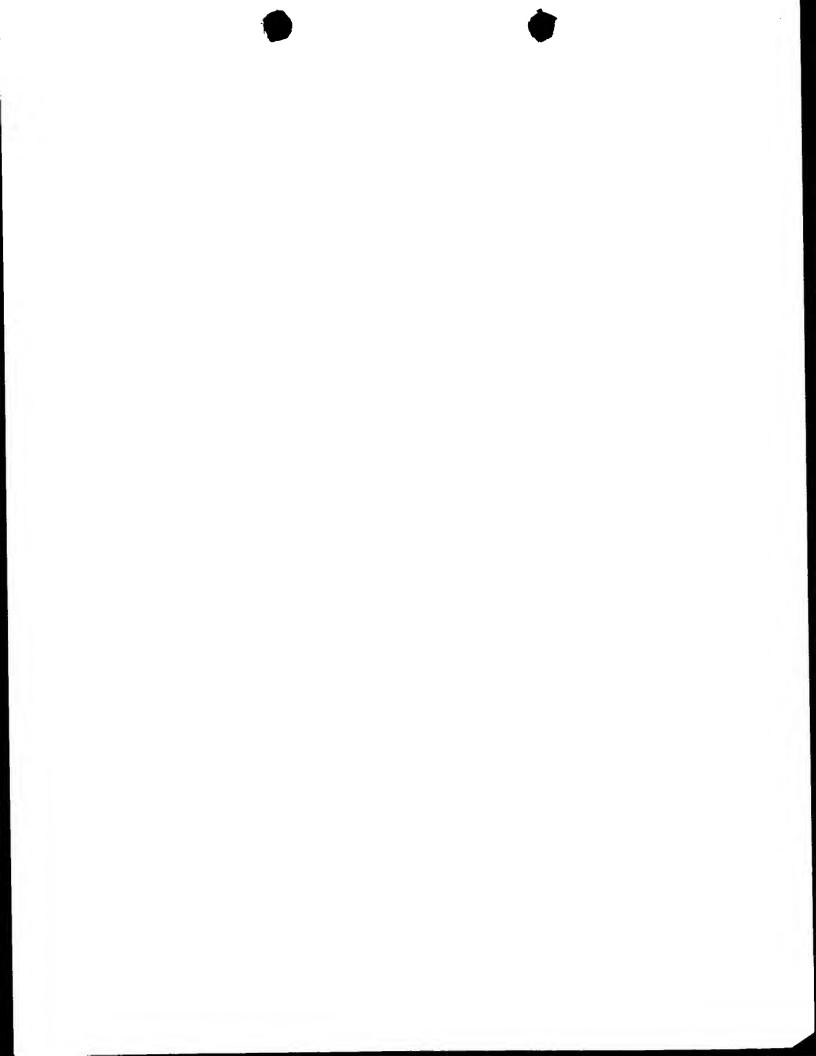
- Zeile 6. einfügen "(5)" nach "Ammoniakerzeugungskatalysator"

- Zeile 8, einfügen "(1)" nach "Verbrennungsquelle"

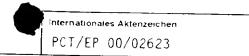
- Zeile 11. einfügen "(4)" nach "Sickoxidreduktionskatalysator"

- Zeile 15. einfügen "(5)" nach "Ammoniakerzeugungskatalysator"

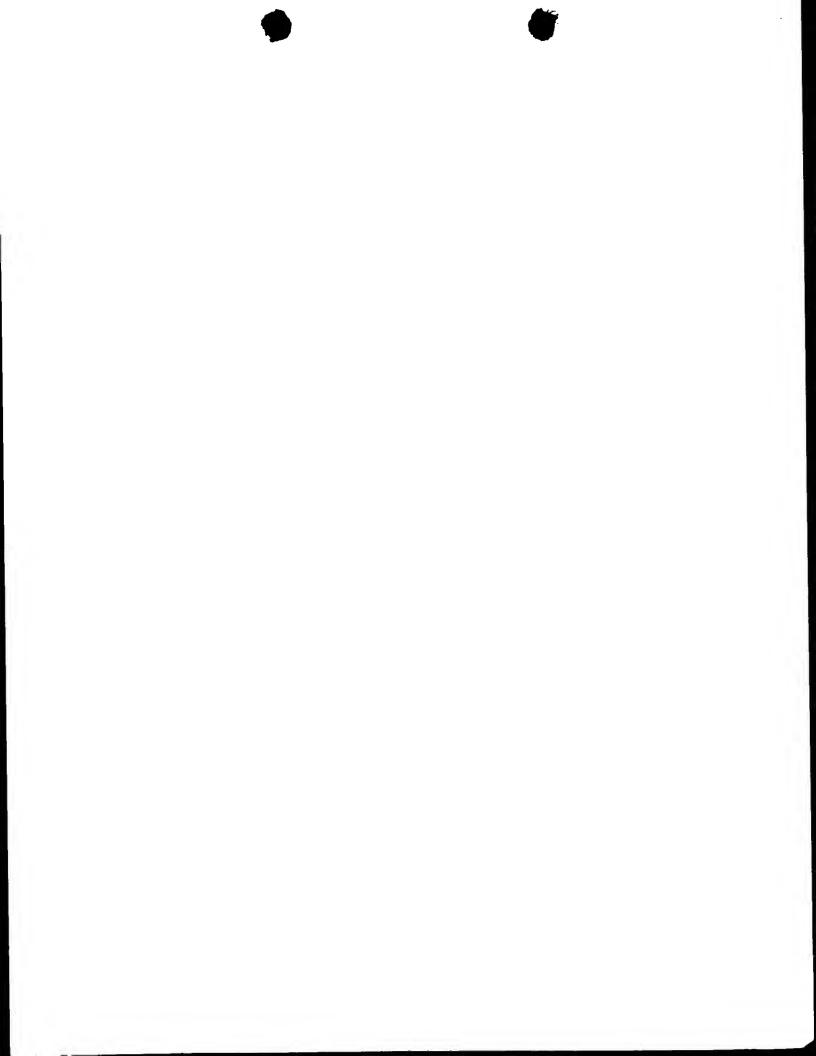
- Zeile 16, einfügen "(6)" nach "Plasmagenerator"



INTERNATION ER RECHERCHENBERICHT



a. klassifizierung des anmeldungsgegenstandes IPK 7 F01N3/20 F01N3/28 F01N3/08 B01D53/94 B01D53/90 B01D53/32 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK **B. RECHERCHIERTE GEBIETE** Recherchierter Mindestprufstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 FOIN BOID Recherchierte aber nicht zum Mindestprufstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Kategorie Betr. Anspruch Nr. Α EP 0 802 315 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 1 22. Oktober 1997 (1997-10-22) in der Anmeldung erwähnt Spalte 6, Zeile 57 -Spalte 8, Zeile 32 Abbildung 1 Α DE 195 10 804 A (DORNIER GMBH) 1 26. September 1996 (1996-09-26) Spalte 3, Zeile 33 -Spalte 4, Zeile 46 Abbildung 1 US 3 767 764 A (DOLBEAR G) Α 1 23. Oktober 1973 (1973-10-23) Spalte 3, Zeile 31 - Zeile 41 Abbildung. Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu Siehe Anhang Patentfamilie Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" alteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist Anmeldedatum veröffentlicht worden ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit berühend betrachtet werden "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbencht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit berühend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach Veröffentlichungen dieser Kategone in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 6. Juli 2000 19/07/2000 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Ingegneri, M



INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT
Angaben zu Veröffentlich in die zur seiben Patentfamilie genoren

nternationales Aktenzeichen PCT/EP 00/02623

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdökument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0802315 ✓ A	22-10-1997	JP 10002219 A KR 202811 B US 5974793 A	06-01-1998 15-06-1999 02-11-1999
DE 19510804 V A	26-09-1996	KEINE	
US 3767764 $_{V}$ A	23-10-1973	KEINE	



From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To: DAHMEN, Toni DaimlerChrysler Intellectual Prope		ement				
FTP - C 106 D-70546 Stuttgar	t	FTP				
ALLEMAGNE	Eing					
	B. Dez. 2000					
	z. Erledigung	FTP/E FTP/P FTP/S				
Frist						
IMPORTANT NOTICE						

International application No. PCT/EP00/02623

29605/WO/1

Date of mailing (day/month/year)

Applicant's or agent's file reference

30 November 2000 (30.11.00)

International filing date (day/month/year) 24 March 2000 (24.03.00)

Priority date (day/month/year) 19 May 1999 (19.05.99)

Applicant

DAIMLERCHRYSLER AG et al

 Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

EP,JP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 30 November 2000 (30.11.00) under No. WO 00/71868

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

J. Zahra

Telephone No. (41-22) 338.83.38

